Ueber Aminderivate

des

Dichlornaphtochinons.

INAUGURAL-DISSERTATION,

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät zu Marburg

vorgelegt

von

Alberto Plagemann
aus Valparaiso.

Marburg.
Universitäts-Buchdruckerei. (R. Friedrich).
1882.

Herrn

Consul C. Ochsenius

in freundschaftlicher Ergebenheit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die Chinonamine*) sind in den letzten Jahren auf Veranlassung von Th. Zincke der Gegenstand eingehender Studien im hiesigen chemischen Institut geworden.

Die Verbindungen des Phenanthrenchinons, Benzochinons, Thymochinons und Naphtochinons mit Ammoniak und Aminen sollten Anhaltspunkte für die Beurteilung der Constitution der verschiedenen Chinone geben.

Die ersten Untersuchungen lehrten, dass im Phenanthrenchinon**) ein Atom Sauerstoff durch NH oder NCH_3 ersetzt wird, während im Naphtochinon und Benzochinon unter denselben Umständen kein Sauerstoff ausgetauscht wird, sondern unter Austritt von Wasserstoff respective Bildung von Hydrochinon eine Verbindung mit Aminresten stattfindet. Es wurde, da das Naphtochinon sich mit einem zweiwertigen, das Benzochinon mit zwei einwertigen Aminresten vereinigte, angenommen, dass jene Aminreste durch Vermittlung des Sauerstoffs mit den Chinonen verbunden seien, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\O\end{cases}NC_6H_5 \qquad C_6H_4\begin{cases}O-NHC_6H_5\\O-NHC_6H_5\end{cases}$$

---

*) G. Schulz. Berl. Ber. X, 1791.

**) Berl. Ber. XII, 1641. XIV, 92.

Die Versuche Plimptons betreffend die Einwirkung von $NH(CH_3)_2$ auf α-Naphtochinon lehrten jedoch, dass ebensowenig an eine Addition wie an einen Austausch des einen Sauerstoffatoms gegen Aminreste gedacht werden könnte, sondern dass eine Ersetzung von einem Atom Wasserstoff durch $N(CH_3)_2$ stattgefunden habe, denn er erhielt durch Einwirkung von Dimethylamin auf Naphtochinon eine Verbindung $C_{10}H_5O_2N(CH_3)_2$.

Die Untersuchungen der Methylaminderivate des Thymochinons durch Wülffing*) bewiesen ebenfalls, dass die Aminreste an Stelle von Wasserstoff substituirend eintreten. Das Thymochinon-Methylamin und -Di(methylamin) konnte leicht in Oxy- resp. Dioxychinon durch Behandeln mit Schwefelsäure übergeführt werden und umgekehrt wurde aus Dibromthymochinon leicht das Di(methylamin)derivat erhalten.

Baltzer**) setzte die Untersuchungen Plimptons über das α-Naphtochinon fort und fand, dass das α-Naphtochinonanilid sich den Methylaminderivaten des Thymochinons analog verhält, dass es sich leicht in Oxynaphtochinon und Anilin spalten lässt. Aus der Uebereinstimmung der Salze und Aether des gewöhnlichen Oxychinons mit den Derivaten des Spaltungsproduktes war zu folgern, dass im Anilid der Anilinrest an derselben Stelle steht, an welcher sich im Oxychinon die Hydroxylgruppe befindet. Die von Baltzer dargestellten Brom- und Nitro-Substitutionsprodukte führten zu derselben Annahme, sie konnten aus dem Anilid direct oder indirekt durch Einwirkung

---

*) Berl. Ber. XIV, 92.

**) Auch von Knapp und G. Schulz (Ann. 210 164) beweisen in einer späteren Abhandlung über Aminderivate des Trichlorchinons und Tetrachlorchinons, dass zwei einwertige Aminreste leicht in den Benzochinonkern substituirend eintreten.

***) Berl. Ber. XIV, 1899.

von substituirten Anilinen auf Naphtochinon oder Oxynaphtochinon (Brom- oder Chlor-Oxynaphtochinon) erhalten werden.

Durch die Ergebnisse der Untersuchungen von Zincke und Wülffing*) hauptsächlich wurde ich veranlasst, das Studium der Einwirkung von Aminen auf das Dichlornaphtochinon zu unternehmen. Da aus Plimptons und Baltzers Untersuchungen hervorgeht, dass im Naphtochinon nur ein Wasserstoffatom ersetzbar ist, und Liebermann vom Oxynaphtochinon ausgehend dasselbe beweist, während im Benzochinon sowie im Thymochinon zwei Wasserstoffatome ersetzbar sind, und ebenso im Bibromthymochinon die beiden Bromatome, so erschien mir gerade diese Richtung der Untersuchungen von einigem Interesse in der Hoffnung, dass es mir gelingen würde im Dichlornaphtochinon die zwei Chloratome durch Aminreste zu ersetzen, um so zu Diaminen und weiter durch Spaltung derselben (wie Zincke und Wülffing aus Bibromthymochinon das Dioxythymochinon erhielten) zu Dioxynaphtochinon zu gelangen, welches aus Dichlornaphtochinon direct nicht darstellbar ist. Es hat sich aber diese Vermutung nicht bestätigt, denn bei allen Versuchen zeigte es sich, dass nur ein Chloratom durch einen Aminrest ersetzt werden kann und dass das zweite Chloratom eines derartigen Austausches nicht fähig ist, wenngleich es auf Umwegen gelungen ist, das andere Chloratom durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen und so zu einem Oxynaphtochinonanilid zu gelangen, $C_{10} H_4 O_2 (OH) NHC_6 H_5$.

Der Austausch des Chloratoms gegen einen Aminrest geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_{10} H_4 Cl_2 O_2 + NH_2 R^1 = C_{10} H_4 Cl (NHR^1) O_2 + HCl.$$

Durch Bromiren und Nitriren dieser Derivate entstehen Monobrom- und Mononitro-Substitutionsprodukte, in denen sich Brom und NO_2 innerhalb des Aminrestes an Stelle von Wasserstoff

*) Berl. Ber. XIV, 92.

befinden, und nur unter besonderen Bedingungen wurde abweichend beim Behandeln mit salpetriger Säure eine Verbindung erhalten, von welcher nicht ganz fest steht, ob sie,

ein Nitrosoamin $C_{10}H_4Cl(N.NOC_6H_5)O_2$, oder

eine Nitroso-Verbindung $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_4NO)O_2$, ist.

Die Einwirkung von primären Aminen verläuft glatt und die entstehenden Verbindungen schliessen sich in ihrem Verhalten im Allgemeinen denen des α-Naphtochinons an. Die meisten derselben lösen sich in der Kälte in Aetznatron, dem wenige Tropfen Alkohol zugefügt sind, mit blauvioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter oder roter Farbe, während sie in Wasser fast durchgängig unlöslich sind; beim Kochen mit Aetznatron oder mit Säuren werden sie in das bekannte Chloroxynaphtochinon und in die betreffenden Amine gespalten:

$$C_{10}H_4Cl(NHR^1)O_2 + H_2O = C_{10}H_4Cl(OH)O_2 + NH_2R^1.$$

Alle von mir erhaltenen Aminderivate des Bichlornaphtochinons sind durch lebhafte Farbe und Glanz besonders ausgezeichnet.

Darstellung des Dichlornaphtochinons.

Bei der Darstellung des zu den folgenden Untersuchungen verwendeten Dichlornaphtochinons wurde mit geringen Abweichungen nach der Graebe'schen Angabe*) verfahren:

1 Teil Naphtalingelb (Calciumsalz), 3,5 Teile fein pulverisirtes Chlorsaures Kali wurden sorgfältig gemischt und in 6,4 Teile rohe Salzsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade

*) Ann. 149, 3.

nach und nach eingetragen. Bei der wiederholt ausgeführten Operation hielt man an folgenden Gewichtsverhältnissen der angewendeten Substanzen fest, so dass auf 50 grm. Naphtalingelb 175 grm. Chlorsaures Kali und 320 grm. rohe Salzsäure kamen.

Nachdem alles eingetragen war und das zuerst entstandene gelbrote Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt hatte, wurde erwärmt, um das Chlor zu entfernen. Alsdann fügte man heisses Wasser hinzu, die Krystalle wurden unverzüglich abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, mit kaltem Alkohol übergossen, und zur Trennung von den öligen Beimengungen einen Tag über stehen gelassen. Die ölige Flüssigkeit wurde abgesogen und das Rohprodukt durch aufeinanderfolgendes Umkrystallisiren aus Benzol und aus Eisessig gereinigt, aus welchen Lösungsmitteln das Dichlornaphtochinon sich rein in langen gelben Nadeln absetzt.

Die Rückstände aus der Benzollauge wurden wiederholt mit Eisessig oder Alkohol und Thierkohle behandelt und umkrystallisirt; es enthielten dieselben neben dem Dichlornaphtochinon Graebe's (Schmp. 189°) noch ein Monochlornaphtochinon (Schmp. 109°—111°) und ein Dichlornaphtochinon (Schmp. 152°—153°), mit deren Untersuchung Herr Schauff sich beschäftigt hat.

Die bei der Reinigung des Dichlornaphtochinons erhaltene alkoholische Lösung lieferte mit Eisessig und Anilin gekocht noch ein ziemliches Quantum des nachstehend beschriebenen Chlornaphtochinonanilids.

Das Dichlornaphtochinon Graebe's wurde in schönen hellgelben feinen Nadeln — bei langsamer Ausscheidung mitunter in geringer Menge in Täfelchen — erhalten. Der bei 189° gefundene Schmelzpunkt, die schwere Löslichkeit in Alkohol, dagegen leichte Löslichkeit in Benzol und in Eisessig waren mit den Angaben des genannten Chemikers übereinstimmend.

Die Analysen ergaben:

1) 0,234 grm. gaben 0,043 grm. Wasser und 0,4492 Kohlensäure.

2) 0,3991 grm. gaben 0,50984 grm. Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.
C_{10}	120	52,8	52,35	
H_4	4	1,762	2,04	
Cl_2	70	31,28		31,47
O_2	32	14,097		
$C_{10}H_4Cl_2O_2$	227	99,939		

Monochlornaphtochinonanilid.

$C_{10}H_4O_2Cl(NHC_6H_5)$

Durch Einwirkung von Anilin (9 Teile) auf Dichlornaphtochinon (10 Theile) in heisser alkoholischer Losung (240 Teile) oder heissem Eisessig wird Monochlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2$, bei 207°–208° schmelzend, in kupferroten, im auffallenden Lichte metallglänzenden, durchsichtigen feinen Nadeln erhalten. Die Ausbeute ist eine vorzügliche, da bereits bei der ersten Krystallisation 92% der theoretischen Menge gewonnen wurden.

Diese Verbindung ist in Alkohol schwer, in heissen Eisessig leicht, in alkoholhaltiger Alkalilauge und in concentrirter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe löslich. Von gewöhnlicher Salzsäure und Salpetersäure wird dieses Anilid nur sehr wenig angegriffen, von concentrirter Salpetersäure aber sofort oxydirt.

Die Analysen ergaben:

1) 0,2034 grm. gaben 0,0625 grm. Wasser und 0,5063 grm. Kohlensäure

2) 0,2433 grm. gaben 10,4 cc. Stickstoff bei 12° und Barometerstand von 757 mm.

3) 0,2764 grm. gaben 0,1459 grm. Chlorsilber,

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.	3.
C_{16}	192	67,7	67,9		
H_{10}	10	3,53	4,09		
Cl	35,5	12,52			12,53
N	14	4,94		5,05	
O_2	32	11,3			
$C_{16}H_{10}ClNO_2$	283,5	99,99			

Die Spaltung des Anilids vermittelst Natronlauge oder mit Alkohol (5 Teile) und Schwefelsäure (1 Teil) lieferte Anilin und Chloroxynaphtochinon (Schmp. 210°—212°; sublimirt 210°).

Die Analyse des Chloroxynaphtochinon ergab:

0,2885 grm. gaben 0,1974 grm. Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{10}	120	57,55	
H_6	5	2,4	
Cl	35,5	17,026	16,89
O_3	48	23,02	
$C_{10}H_5ClO_3$	208.5	99,996	

Zum Vergleiche mit dem durch Spaltung erhaltenen wurde aus Dichlornaphtochinon mit Alkohol und Kalilauge das Graebe'sche ebenfalls bei 210° schmelzende Chloroxynaphtochinon dargestellt.

Das Chloroxynaphtochinon gab — analog dem Oxynaphtochinon — mit Anilin nach mehrstündigem Erhitzen in alkoholischer Lösung auf 170° – 180° in einer zugeschmolzenen Röhre das Chlornaphtochinonanilid. Die Identität der beiden Chlornaphtalinsäuren war hiermit nachgewiesen. Schulz und von Knapp*) haben das Monochlormonanilidonaphtochinon (Schmp. 202°) ebenfalls untersucht und gleichfalls die obige Formel richtig befunden; mit Zinnchlorür gewannen sie ein Reductionsprodukt, eine weisse amorphe Masse, die sich wieder oxydirte und beim Kochen in Alkohol nach wenigen Stunden in das Anilid überging. Das Anilid veränderte sich nicht nach mehrstündigem Erhitzen bei 160° in einer zugeschmolznen Röhre mit Alkohol und Anilin; und Methylamin wirkte unter denselben Bedingungen ebensowenig substituirend.

Verschiedene Produkte wurden beim Nitriren und Bromiren des Anilids erhalten

I. Monochlornaphtochinonnitranilide.

$C_{10} H_5 O_2 Cl (N H C_6 H_4 N O_2)$.

Wird das Anilid in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure erwärmt, so entsteht eine Nitroverbindung, welche die Nitrogruppe in Benzolrest und zwar in der Para-Stellung enthält; beim Kochen mit Natronlauge spaltet sie sich in Chloroxynaphtochinon und p-Nitranilin (Schmp. 146°—148°), sie kann auch umgekehrt aus Dichlornaphtochinon und p-Nitranilin durch mehrstündiges Erhitzen auf 180°—190° in alkoholischer Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre dargestellt werden.

*) Ann. 210, 189.

Das Chlornaphtochinon-p-nitranilid, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_4NO_2)O_2$, schmilzt bei 282°, von Alkohol wird es sehr schwer und von Eisessig nur sehr wenig gelöst; es krystallisirt in ziegelroten, verfilzten, seidenglänzenden Nadeln, und wird von Alkali auf Zusatz von etwas Alkohol mit tiefvioletter Farbe gelöst. Die Analysen ergaben:

1) 0,2090 grm. gaben 0,06138 grm. Wasser und 0,4479 grm. Kohlensäure.

2) 0,1725 grm. gaben 13 cc. Stickstoff bei 23° und einem Barometerstand von 747 mm.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{16}	192	58,47	58,448	
H_9	9	2,74	3,26	
Cl	35,5	10,8		
N_2	28	8,52		8,345
O_4	64	19,48		
$C_{16}H_9ClN_2O_4$	328,5	100,01		

Die correspondirende m-Nitranilinverbindung schmilzt bei 245° und bildet gelbrote, schwerlösliche Nadeln; sie entsteht aus Dichlornaphtochinon und m-Nitranilin.

Eine Ortho-Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Die p-Nitroverbindung entsteht auch, wenn salpetrige Säure zu den in Alkohol suspendirten oder in Eisessig gelösten Anilid geleitet wird, oder, wenn die essigsaure Lösung mit Alkohol versetzt wird, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, sowie auch bei Zusatz von salpetrigsaurem Kali zur heissen essigsauren Lösung*). Ohne Frage ist es hier die aus der

*) In geringer Menge entsteht bei der Einwirkung des salpetrigen Säure-Aethylaethers und der Salpetersäure (1.4) anf das Chlornaphtochinonanilid eine dunkelbraune, in Alkohol, Eisessig und Benzol sehr leicht, in Aetznatron-Alkohol mit violetter Farbe lösliche, in filzigen

salpetrigen Säure entstehende Salpetersäure, welcher die Nitration bewirkt; denn reines salpetrigsaures Aethyl wirkt gar nicht ein und nur bei der Einwirkung von Kaliumnitrit könnte vielleicht zunächst eine Nitroso-Verbindung sich bilden. Einige Beobachtungen sprechen nämlich für die Existenz einer derartigen Verbindung.

II. Monochlornaphtochinonnitrosoanilid.

$C_{10} H_4 O_2 Cl (N H C_6 H_4 NO)$ oder $C_{10} H_4 O_2 Cl (N.NO.C_6 H_4)$.

Lässt man auf das in wenig Eisessig suspendirte Anilid einen schwachen Strom von salpetriger Säure einwirken, so bildet sich unter gelinder Erwärmung eine hellgelbe krystallinische Verbindung in dem Maase, wie sich das Anilid löst. Sofort nach Beendigung der Reaction wird mit kaltem Wasser ein gelber flockig krystallinischer Niederschlag ausgefällt (Schmp. 126°), der sich in heissem Alkohol und in heissem Eisessig leicht löst, dabei aber in die p.-Nitroverbindung übergeht. Aus einer Lösung in Benzol krystallisirt sie meistens ohne Veränderung in breiten gelben Nädelchen (Schmp. 126°); in Benzin ist sie nur wenig löslich; von heissem Aetznatron wird sie mit brauner Farbe aufgenommen. Nach den Zahlen der Analysen muss hier eine Nitroso-Verbindung vorliegen.

1) 0,2228 grm. gaben 0,0669 grm. Wasser und 0,4984 grm. Kohlensäure.
2) 0,2471 grm. gaben 0,0764 grm. Wasser und 0,5549 grm. Kohlensäure.

---

feinen Nädelchen krystallisirende Verbindung, aus deren heisser gelblichbrauner Lösung in Aetznatron Salzsäure einen rot-braunen Niederschlag fällt. Es ist nicht gelungen, eine Methode zur Gewinnung grösserer Mengen dieser Verbindung aufzufinden.

3) 0,18235 grm. gaben 13,7 cc. Stickstoff bei 11° und einem Barometerstand von 762 mm.

	Berechnet:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{16}	192	61,46	60,99	61,24	
H_9	9	2,88	3,33	3,16	
Cl	35,5	11,14			
N_2	28	8,96			8,93
O_3	48	15,4			
$C_{16}H_9ClN_2O_3$	312,5	100,10			

Für die Richtigkeit der Annahme, dass hier eine Nitrosoverbindung, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_4NO)O_2$, vorliegt, spricht ausser den angeführten Zahlen der Analysen noch die Thatsache, dass beim Kochen in Alkohol oder Eisessig diese Verbindung allmählich in die p.-Nitroverbindung $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_4NO_2)O_2$ übergeht, also oxydirt wird und dieser Vorgang lässt darauf schliessen, dass die NO-Gruppe an an derselben Stelle steht wie die NO_2-Gruppe. Leider gaben hierüber die Reductionsprodukte sowohl der Nitroso- wie Nitro-Verbindung keine genügende Aufklärung, da aus Mangel an dem schwer zu erhaltenden Nitroso-Material auf eine Identificirung der in beiden Fällen entstehenden mattvioletten, schlecht charakterisirten Verbindungen verzichtet werden musste.

Es könnte aber auch der Fall sein, dass dem vermeintlichen Nitrosoanilid eine andere Formel zukommt, da ebensowohl ein Nitrosamin entstanden sein kann, dem die Formel $C_{10}H_4Cl(N.NOC_6H_5)O_2$ zukommt, und dass bei der Oxydation eine Wanderung der NO-Gruppe eintritt.

Lässt man nämlich Aetzkali auf die Nitrosoverbindung unter Erwärmen bis zum Kochen der Lösung einwirken, so wird von Salzsäure aus der erhaltenen Flüssigkeit ein flockiger tiefblauer Niederschlag von Oxynaphtochinonanilid $C_{10}H_4(OH)(NHC_6H_5)O_2$ ausgefällt. Und geht man nun von der

Nitrosaminformel aus, so erscheint der Austausch des Chloratoms gegen den Hydroxylrest, sowie der Austritt der NO-Gruppe, ohne dass dabei der Anilinrest ausgestossen wird —, verständlicher, so dass der Verlauf der Reaction folgendermassen zu denken sein würde:

$$C_{10}H_4\begin{vmatrix} Cl \\ K \\ HO \end{vmatrix}O_2 . N\begin{vmatrix} NO \\ HO \\ H \end{vmatrix}C_6H_5 = C_{10}H_4(OH)O_2 . NHC_6H_5 + KCl + HNO_2.$$

Oxynaphtochinonanilid.

In der That wird beim Ansäuern salpetrige Säure in Menge frei.

III. Oxynaphtochinonanilid.

Wird das Nitrosoanilid mit verdünnter Natronlauge gekocht*), so geht es in Lösung und auf Zusatz von Salzsäure entsteht unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure zuerst ein gelber Niederschlag, der bald durch dunklere Farbtöne ins Tiefblaue übergeht. Die so entstandene Verbindung, welche sich leicht aus heissem Alkohol und Eisessig umkrystallisiren lässt und sich in prachtvollen metallisch glänzenden, durchscheinenden, bei 210° schmelzenden blauen Nädelchen ausscheidet, hat saure Eigenschaften; sie bildet mit Ammoniak (10%) Natriumhydrat, Bariumhydrat Salze, die — mit stärkeren Säuren behandelt — mit Leichtigkeit zerlegt werden und die blaue Verbindung unverändert abgeben. Das violette schon in kaltem Wasser merklich lösliche Bariumsalz wurde aus dem

*) Ganz besonders machte sich in diesem Falle der beim Kochen aller hier beschriebenen Verbindungen mit Alkali auftretende intensive Geruch nach Cyanphenyl bemerkbar, den Liebermann beim Schmelzen des β-Naphtochinonanilids, sowie Zincke, Breuer u. Andere im hiesigen Laboratorium bei verschiedenen Reactionen von Chinonaminen beobachtet haben.

Ammoniaksalz durch Umsetzung mit Chlorbarium dargestellt. Durch Schwefelammonium, durch Zink in Eisessig, durch Zinkstaub in alkalischer Lösung ist das Oxychinonanilid leicht reducirbar; die entstandene farblose Flüssigkeit verträgt zuerst eine Verdünnung mit Wasser, beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich aber schnell unter Zurückbildung der blauen Verbindung. Gewöhnliche und rauchende Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumnitrit (in heissem Eisessig) wirken momentan oxydirend; zur Trockne eingedampft geben die durch diese Operation entstandenen gelben Flüssigkeiten eine zum Theil in Wasser lösliche gelbe Verbindung, die ein in Wasser lösliches Bariumsalz in gelben Schüppchen bildet. Das entsprechende Silbersalz zersetzt sich unter Abscheidung von metallischem Silber. Die mit Essigsäure-Anhydrid und Acetylbromid aus der blauen Substanz dargestellten Verbindungen verharzten leider zu leicht, als dass eine genauere Untersuchung derselben möglich gewesen wäre. Durch mehrstündiges Behandeln mit Alkohol (3 Theile) und Schwefelsäure (1 Theil) wird die blaue Verbindung zerlegt; jedoch waren die entstandenen gelben Produkte harzig. Versuche, mit Phosphorpentachlorid aus dem Oxyanilid das Monochlornaphtochinonanilid darzustellen, schlugen fehl.

Die Analysen ergaben:

1) 0,2370 grm. gaben 12,9 cc. Stickstoff bei 16° und einem Barometerstand von 740 mm.

2) 0,2364 grm. gaben 11,6 cc. Stickstoff bei 10,5° und einem Barometerstand von 756 mm.

3) 0,2102 grm. gaben 0,0916 grm. Wasser und 0,55115 grm. Kohlensäure.

4) 0,33605 grm. gaben 0,1356 grm. Wasser und 0,89215 grm. Kohlensäure.

5) 0,2238 grm. gaben 0,0954 grm. Wasser und 0,5944 grm. Kohlensäure.

	Berechnet:		Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_{16}	192	72,45			71,5	72,4	72,45
H_{11}	11	4,15			4,84	4,5	4,7
N	14	5,28	6,089	5,64			
O_3	48	18,11					
$C_{16}H_{11}NO_3$	265	99,99					

Die Zahlen der Analysen lassen es unzweifelhaft erscheinen, dass der blauen Verbindung die Formel des Oxynaphtochinonanilids $C_{10}H_4(OH)(NHC_6H_5)O_2$ zukommt.

Bemerkenswerth ist, dass sowohl dieses Oxychinonanilid wie entsprechende Verbindungen des Thymochinons und Toluchinons — noch nicht veröffentlichte Beobachtungen der Herren H. Schulz und v. Hagen — tiefblau gefärbte Verbindungen sind.

IV. Monochlornaphtochinon-p-bromanilid.

$C_{10}H_4O_2Cl(NHC_6H_4Br)$.

Brom (0,7 Teile) wirkt auf das in Schwefelkohlenstoff (30 Teile) suspendirte feinpulverisirte Anilid (1 Teil) bei längerem Stehen (etwa $1^1/_2$ Tage), unterstützt von häufigerem Schütteln der Flüssigkeit, unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Es entsteht eine schwer in Alkohol und in Eisessig, in alkoholhaltigem Aetznatron mit tiefvioletter Farbe lösliche kirschrote, metallglänzende Verbindung: Chlornaphtochinon-p-bromanilid (Schmp. 262°), $C_{10}H_4Cl(\overset{1}{N}H\overset{4}{C_6H_4}Br)O_2$.

Die Analysen ergaben:

1) 0,3395 grm. gaben 0,0901 grm. Wasser und 0,6539 grm. Kohlensäure.

2) 0,207 grm. gaben 0,1844 grm. Chlorbromsilber, 0,1027 grm. Bromsilber i. e. 0,1844—0,0817 Ag Cl, aus obiger Formel berechnet.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{16}	192	53,04	52,53	
H_9	9	2,48	2,98	
Cl	35,5	9,79		
Br	80	22,04		21,1
O_2	32	8,8		
$C_{16}H_9$ Cl N Br O_2	362,5	100,01		

Die Spaltung des Bromids wird nur schwierig erreicht; Schwefelsäure (2 Teile) und Alkohol (5 Teile) spalteten erst nach zweistündigem Kochen die Verbindung vollständig zu p-Bromanilin (Schmp. 53°) und Chlornaphtalinsäure (Schmp. 215°).

Dasselbe Bromid wurde aus Dichlornaphtochinon und p-Bromanilin in Eisessig durch mehrstündiges Erhitzen bei 170°—180° in einer zugeschmolzenen Röhre erhalten.

Wird ein grosser Ueberschuss von Brom (1 Teil Anilid auf 4,5 Teile Brom und 30 Teile Schwefelkohlenstoff) angewandt, so entstehen in geringer Menge zwei Nebenprodukte, die bei der ersten Weise zu bromiren nur in Spuren erhalten worden sind; eine in langen Nadeln krystallisirende, in Alkali mit roter Farbe lösliche, gelbe Verbindung (vielleicht ein Oxychinon), bei 200° schmelzend und weisse in Alkali unlösliche bei 120° schmelzende Nadeln.

Para- und Ortho-Toluidinderivate.

Dem Verhalten des Dichlornaphtochinons gegen Anilin ist seine Verhaltungsweise ist seine Verhaltungsweise gegen p- und o-Toluidin analog, auch mit diesen gibt es entsprechende farbenprächtige Verbindungen:

Monochlornaphtochinontoluide:

Durch Einwirkung von p-Toluidin (4 Teile) auf Dichlornaphtochinon (5 Teile) in heissem Alkohol oder Eisessig entsteht:

Monochlornaphtochinon-p-toluid,

$C_{10}H_4Cl(N\overset{1}{H}C_6H_4\overset{4}{C}H_3)O_2$, bei 196° schmelzend, in durchscheinenden, metallisch glänzenden, carmoisinroten, prismatischen Krystallen; es wird von Alkohol schwer, von Eisessig leicht, von alkoholischem Aetznatron mit tiefvioletter Farbe gelöst.

Die Chlorbestimmung ergab: 0,28695 grm. gaben 0,14165 grm. Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{17}	204	98,57	
H_{17}	12	5,13	
Cl	35,5	11,92	12,19
N	14	4,70	
O_2	32	10,75	
$C_{17}H_{12}ClNO_2$	297,5	99,98	

Dig entsprechende o-Toluidinverbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt; aus der heissen alkoholischen Lösung schied sich das Monochlornaphtochinon-o-toluid (1,2), $C_{10}H_4Cl(N\overset{1}{H}\overset{4}{C}_6H_4CH_3)O_2$, schmelzend in kupferroten metallisch glänzenden Krystallen aus; sie ist leicht in Alkohol und in Eisessig, in Aetznatron-Alkohol mit tief violetter Farbe löslich.

Die Chlorbestimmung ergab: 0,1611 grm. gaben 0.0787 grm. Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{17}	204	68,57	
H_{12}	12	4,03	
Cl	35,5	11,93	12,06
N	14	4,70	
O_2	32	10,75	
$C_{17}H_{12}ClNO_2$	297,5	99,98	

Dadurch, dass ich mit zu concentrirter Lösung in Eisessig gearbeitet hatte, sellte sich der Uebelstand ein, der mir ebenfalls bei der Darstellung des Chlornaphtochinonanilids nicht entgangen war, dass die Ueberführung des Dichlornaphtochinons in Toluid (1, 2) nicht vollständig gelingt; es ist deshalb angezeigt, bei der Umwandlung auf 1 Teil Dichlornaphtochinon 35 Teile Alkohol anzuwenden. Als ich mit concentrirteren Lösungen arbeitete, erhielt ich eine beim Umkrystallisiren constant zwischen 135° und 140° schmelzende, stark glänzende, carmoisinrote Verbindung, welche nach den Analysen annähernd die Zusammensetzung hatte:

$$\left.\begin{array}{c} C_{10}H_4Cl_2O_2 \\ C_{10}H_4Cl(NH\,C_6H_4\,CH_3)O_2 \\ {\scriptstyle 1}\qquad\quad {\scriptstyle 4} \end{array}\right\}$$

Die Analysen ergaben:

1) 0,1945 grm. gaben 0,1828 grm. Chlorsilber (mit gebranntem Marmor geglüht).
2) 0,1874 grm. gaben 3,8 cc. Stickstoff bei 11° und einem Barometerstand von 753 mm.
3) 0,2536 grm. gaben 4,85 cc. Stickstoff bei 10,5° und einem Barometerstand von 759 mm.

	Berechnet:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{27}	224	52,77			
H_{16}	16	3,77			
Cl_3	106,5	25,08	23,20		
O_4	64	15,07			
N	14	3,29		2,4	2,28
$C_{27} H_{16} Cl_3 O_4 N$	424,5	99,98			

Aus der vorliegenden Verbindung wurde durch Behandeln mit salpetrigsaurem Kali in heisser Essiglösung, neben dem dabei entstandenen Nitrokörper, Dichlornaphtochinon erhalten, wonach die oben gegebene Formel berechtigt erscheint.

Monochlornaphtochinonnitrotoluide.

Beim Nitriren der beiden Toluide wurden von jedem nur je ein Nitrosubstitutionsprodukt erhalten.

Aus dem p-Chlornaphtochinontoluid wird durch Einwirkung von Kaliumnitrit in heisser Essigsäure oder von säurehaltigem Salpetrigsäure-Aethylaether in Eisessig:

Chlornaphtochinon-m-Nitro-p-Toluid

$C_{10} H_4 Cl (N^1 H C_6 H_3 N^3 O_2 C^4 H_3) O_2$ bei 236° — 240° schmelzend, dargestellt. Diese Verbindung krystallisirt in ziegelroten, filzigen Nädelchen mit Seidenglanz, ist schwer in Alkohol und in Eisessig, in Aetznatron-Alkohol mit tiefvioletter Farbe löslich.

Die Analysen ergaben:

1) 0,1694 grm. gaben 11 cc. Stickstoff bei 10° und einem Barometerstand von 762 mm.

2) 0,2047 grm. gaben 0,8090 grm. Chlorsilber (mit gebranntem Marmor geglüht).

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.
C_{17}	204	59,56		
H_{11}	11	3,21		
Cl	35,5	10,36		10,76
N_2	28	9,17	7,8	
O_4	64	18,7		
$C_{17}H_{11}ClN_2O_4$	342,5	100,00		

Die Spaltung vermittels Kalilauge gab eine gelbe Verbindung in Schüppchen, welche umkrystallisirt und durch Sublimation gereinigt bei 114° schmolzen; demnach Nitroparatoluidin (1, 3 (NO_2), 4) waren.

Chlornaphtochinon-m-Nitro-o-Toluid

$C_{10}H_4Cl(NHC_6H_3NO_2CH_3)O_2$, bei 230° schmelzend, ist eine ziegelrote Verbindung, welche von dem entsprechenden p-Derivat in den Eigenschaften und Verhalten nur durch ihre grössere Löslichkeit verschieden ist.

Die Analysen ergaben:

1) 0,1459 grm. gaben 10,75 cc. Stickstoff bei 12,5° und einem Barometerstand von 755 mm.
2) 0,1973 grm. gaben 14,2 cc. Stickstoff bei 12,5° und einem Barometerstand von 755 mm.
4) 0,225 grm. gaben 0,093 grm. Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.	3.
C_{17}	204	59,56			
H_{11}	11	3,21			
Cl	35,5	10,36			10,18
N_2	28	8,17	8,67	8,47	
O_4	64	18,7			
$C_{17}H_{11}ClN_2O_4$	322,5	100,00			

Die Spaltung mit Kalilauge lieferte hellgelbe Nädelchen, die durch Sublimation gereinigt, den Schmelzpunkt 127° zeigten, Nitroorthotoluidin (1, 3 (NO_2), 2).

Monochlornaphtochinonbromtoluide.

Die Bromsubstitutionsprodukte der beiden untersuchten Toluide schliessen sich in ihren Eigenschaften ganz denen des Chlornaphtochinonanilids an.

Brom wirkt unter denselben Bedingungen wie beim Anilid auf das in Schwefelkohlenstoff suspendirte, feinpulverisirte Toluid (1,4) ebenfalls unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Es entsteht in seidenglänzenden, filzförmig zusammengewachsenen kirschrothen Nädelchen (Chlornaphtochinon-m-Brom-p-Toluid $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_3BrCH_3)O_2$), bei 185° schmelzend, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, in Aetznatron-Alkohol, mit tiefvioletter Farbe löslich.

Die Brombestimmung ergab:

0,2529 grm. gaben 0,22667. grm. Chlorbromsilber, 0,13024 grm. Bromsilber — i. e. 0,22667 — 0,09643 grm. AgCl aus der Formel berechnet.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{17}	204	54,18	
H_{11}	11	2,92	
Cl	35,5	9,42	
N	14	3,72	
Br	80	21,2	21,8
O_2	32	8,5	
$C_{17}H_{11}ClNBrO_2$	376,5	99,94	

Wird Brom im Ueberschuss angewandt, so resultiren auch hier zwei Nebenprodukte: in schönen gelben bei 198° schmelzenden Nadeln eine in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe

lösliche (vielleicht ein Oxychinon) Verbindung und weisse, in heisser Natronlauge unlösliche Nadeln (Schmp. 285).

Auf das o-Toluid (1,2) wirkt Brom gerade sowie auf das p-Toluid (1,4) ein, das entstehende Chlornaphtochinon-m-Brom-o-Toluid $C_{10}H_4(NHC_6H_3Br\,CH_3)O_2$, ist eine bei 212° schmelzende, in Alkohol und Eisessig lösliche kirschrothe Verbindung, welche sich gegen Aetznatron ebenso wie das Bromtoluid (1,3 Br. 4) verhält.

Die Brombestimmung ergab: 0,1677 grm. gaben 0,1421 grm. Chlorbromsilber, 0,07805 grm. Bromsilber — i. e. 0,1421—0,06405 AgCl aus der Formel berechnet.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{17}	204	54,18	
H_{11}	11	2,92	
Cl	35,5	9,42	
N	14	3,72	
Br	80	21,2	19,8
O_2	32	8,5	
$C_{17}H_{11}ClNBrO_2$	376,5	99,94	

Bei Ueberschuss an Brom entstehen wiederum zwei Nebenprodukte; eine in langen gelben Nadeln krystallisirende, das Verhalten eines Oxychinons zeigende, bei 203° schmelzende, und eine bei 50° schmelzende Verbindung in langen weissen Nadeln.

Bei Einwirkung von Aethylamin auf das Dichlornaphtochinon in alkoholischer Lösung entsteht eine ziegelrothe bei 110° schmelzende, in haarfeinen Nädelchen krystallisirende Verbindung

Nach mehrstündigem Erhitzen des Dichlornaphtochinons mit überschüssigem Methylamin in alkoholischer Lösung gelang es das: Monochlornaphtochinon-methylamin $C_{10} H_4 Cl (NHCH_3) O_2$, bei 130° schmelzend, darzustellen. In Eisessig gelingt die Umwandlung nicht. Die purpurrothe Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem es durch viel Wasser in Nädelchen gefällt wird. Salpetrigsaures Kali in heisser Eisessiglösung, ebenso salpetrige Säure in alkoholischer Lösung wirkt gar nicht ein. Wenige Tropfen Salpetersäure (1,4) oxydiren die in Essig gelöste Verbindung beim Erwärmen sofort.

Die Methylaminverbindung, sowie die Aethylaminverbindung sind beide in alkoholhaltiger Natronlauge mit röthlich-violetter Farbe löslich

Es gelang nicht mit Ammoniak und Naphtylamin eine Verbindung darzustellen.

Die Einwirkung von secundären Aminen verläuft ganz analog der bei den primären Aminen und die Reaction geht ohne Frage ganz in derselben Weise vor sich. Beim Kochen mit Alkali zerlegen sich diese Verbindungen in Chloroxynaphtochinon und die entsprechenden secundären Amine.

Das Monochlornaphtochinon-dimethylamin $C_{10} H_4 Cl(N(CH_3)_2) O_2$, bei 85° schmelzend, ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus der heissen alkoholischen, mit vielem Wasser versetzten und erwärmten Flüssigkeit beim Erkalten in prachtvollen, seidenglänzenden, feinen, scharlachrothen Nadeln aus.

Die Analyse ergab:

0,5724 grm. gaben 0,3427 grm. Chlorsilber

	Berechnet:		Gefunden:
C_{12}	144	61,14	
H_{10}	10	4,24	
Cl	35,5	15,07	14,78
N	14	5,94	
O_2	32	13,6	
$C_{12}H_{10}ClNO_2$	235,5	99;99	

Von salpetrigsaurem Kali in heisser Eisessiglösung und von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wird die Dimethylamin-Verbindung nicht verändert.

Wenige Tropfen Salpetersäure (1,4) oxydiren beim Erwärmen die Verbindung in Eisessiglösung sofort.

Die Diaethylaminverbindung ist harzig und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Mit Diphenylamin konnte keine Verbindung, auch nicht bei Gegenwart von Salzsäure erhalten werden.

Das Dichlornaphtochinon verhält sich in dieser Beziehung also anders als das Naphtochinon, welches — wie Plimpton fand — bei Gegenwart von Salzsäure mit Diphenylamin eine schöne blaue Verbindung gibt.

Die Ergebnisse der im Vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen haben bewiesen:

1) dass im Dichlornaphtochinon die Sauerstoffatome bei der Einführung der Ammoniakreste direct nicht betheiligt sind, sondern dass von den zwei Chloratomen eines ersetzt wird durch Aminreste NHR^1 und NR_2 nach der Gleichung:

$$C_{10}H_4Cl_2O_2 + NH_2R^1 = C_{10}H_4Cl(NHR^1)O_2 + HCl.$$

2) dass in den auf diese Art gewonnenen Chinonaminen ein Wasserstoffatom innerhalb aromatischer Aminreste vermittelst salpetriger Säure und Salpetersäure (1,4) durch die NO_2-Gruppe und vermittelst Brom durch ein Bromatom substituirt werden kann: z. B.

$$C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2 + 2Br = C_{10}H_4Cl(NHC_6H_4Br)O_2 + BrH.$$

$$C_{10}H_4Cl(NHC_6H_4CH_3)O_2 + NO_3H =$$
$$= C_{10}H_4Cl(NHC_6H_3NO_2CH_3)O_2 + H_2O.$$

3) dass die substituirende Nitrogruppe oder das Brom entweder in p.-Stellung zu der Amidogruppe oder bei Anwesenheit von Methyl neben dieses tritt.

4) dass diese Nitro- und Bromverbindungen aus ihren Componenten dargestellt werden können, wofür als Beispiel dienen möge:

$$C_{10}H_4Cl_2O_2 + \underset{1.}{NH_2}C_6H_4\underset{4.}{Br} = C_{10}H_4Cl(\underset{1.}{NH}C_6H_4\underset{4.}{Br})O_2 + HCl.$$

5) dass durch Spaltung der Aminderivate des Dichlornaphtochinons das bekannte Chloroxynaphtochinon Graebe's neben den entsprechenden Aminen oder substituirten Aminen entsteht:

$$C_{10}H_4Cl(NHC_6H_3BrCH_3)O_2 + KOH =$$
$$C_{10}H_4Cl(OK)O_2 + NH_2C_6H_3BrCH_3.$$

6) dass nur unter ganz besonderen Umständen die salpetrige Säure anders einwirkt als oben gesagt ist, wobei unentschieden bleibt:

ob eine Nitroso-Verbindung, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_4NO)O_2$,

oder eine Nitrosamin-Verbindung $C_{10}H_4Cl(NNOC_6H_5)O_5$,

entsteht.

7) dass merkwürdigerweise das Chlor in dieser Nitroso-Verbindung sich durch die Hydroxylgruppe ersetzen lässt, ohne dass dabei der Anilinrest verloren geht, und dass dadurch ein Anilid des Oxynaphtochinons entsteht, $C_{10}H_4(OH)(NHC_6H_5)O_2$.

Die Beobachtung, dass im Naphtochinon und seinen Derivaten nicht wie in den Benzochinon-Derivaten zwei Atome leicht durch Ammoniak-Derivate ersetzt werden, sondern nur eines, lässt vielleicht darauf schliessen, dass im Benzochinon nicht zwei benachbarte Atome vertreten werden, da man sonst a priori nicht einsehen kann, weshalb das analog constituirte Naphtochinon ein so verschiedenes Verhalten zeigt.

Vorstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im hiesigen chemischen Institut angefertigt und ich ergreife mit Freuden die Gelegenheit Herrn Prof. ***Zincke*** für die freundliche Unterstützung, welche er mir zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen.

Marburg, November 1882.